

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-031368

(43)Date of publication of application : 09.02.1993

(51)Int.Cl.

B01J 27/199
C07C 57/055
// C07B 61/00

(21)Application number : 03-288370

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 05.11.1991

(72)Inventor : MURAKAMI MASAMI
IO HIROBUMI
KATO SUSUMU
HONDA TADATOSHI
KITAGAWA ATSUSHI
HORIUCHI NOBUHIKO
KAWAHARA KAZUNORI

(30)Priority

Priority number : 40230614
403 804

Priority date : 14.11.1990
28.01.1991

Priority country : JP

JP

(54) CATALYST FOR PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID AND PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a Mo-V-P-X-Y-based composite oxide catalyst having excellent catalytic activity, catalytic stability, catalytic life and methacrylic acid-selectivity, and provided a means to produce the catalyst with good reproductivity.

CONSTITUTION: A catalyst for methacrylic acid production, is a Mo-V-P-X-Y- based composite oxide catalyst wherein X is one element or more selected from Sb, Cu, Co, Bi and As, Y is one element or more selected from K, Rb, Cs and Tl and is prepared by mixing a uniform solution containing catalytic component elements of Mo, V, P and X defined above with a uniform solution containing a catalytic component element of Y and, if necessary, a uniform solution containing Z as a catalytic component element and if necessary ammonia, and drying the resulting products. The catalyst is characterized by one which is prepared by mixing especially in a temperature range of 0-25° C and has a spoked ring-type shape with 4-15mm external diameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.05.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-31368

(43) 公開日 平成5年(1993)2月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/199		Z 6750-4G		
C 0 7 C 57/055		B 6742-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数6(全10頁)

(21) 出願番号 特願平3-288370

(22) 出願日 平成3年(1991)11月5日

(31) 優先権主張番号 特願平2-306140

(32) 優先日 平2(1990)11月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平3-8049

(32) 優先日 平3(1991)1月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 村上 雅美

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 井尾 博文

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 加藤 進

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸製造用触媒及びメタクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 触媒活性、触媒安定性、触媒寿命、メタクリル酸選択性に優れたMo-V-P-X-Y系複合酸化物触媒を提供すると共に、該触媒を再現性良く調製する手段を提供することにある。

【構成】 Mo-V-P-X-Y系(ここで、XはSb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素である)複合酸化物触媒であって、触媒成分元素であるMo、V、P及び上記Xを含む均一溶液と、触媒成分元素である上記Yを含む均一溶液と、必要により触媒成分元素である上記Zを含む均一溶液と、必要によりアンモニアとを混合し、生成物を乾燥することによって調製されたものであり、とくに、0～25℃の温度範囲内で混合したものであり、4～15mmの外径のスポークリング型の形状を有しているものであることを特徴とする触媒である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる、一般式

(Mo), (V), (P), (X), (Y), (Z),
(NH₄), (O),

(式中、XはSb, Cu, Co, Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK, Rb, Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、ZはW, Be, Mg, S, Ca, Sr, Ba, Te, Se, Ce, Ge, Mn, Zn, Cr, Ag, Pb, B, Nb, Cd, Sn, Al, Ti及びSiからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12を基準にした時に、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~3、e=0.1~3、f=0~2、e+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である)で示される組成を有する触媒であって、触媒成分元素であるMo、V、P及び上記Xを含む均一溶液と、触媒成分元素である上記Yを含む均一溶液と、必要により触媒成分元素である上記Zを含む均一溶液と、必要によりアンモニアとを混合し、生成物を乾燥することによって調製されたものであることを特徴とする触媒。

【請求項2】 触媒成分元素であるMo、V、P及び上記Xを含む均一溶液と、触媒成分元素である上記Yを含む均一溶液と、必要により触媒成分元素である上記Zを含む均一溶液と、必要によりアンモニアとを0~25℃の温度範囲内で混合し、生成物を乾燥することによって調製されたものであることを特徴とする請求項1記載の触媒。

【請求項3】 4~15mmの外径のスポークリング型の形状を有しているものであることを特徴とする請求項1および請求項2記載の触媒。

【請求項4】 Mo、V、P及びSbを含む均一溶液がアンモニウムイオンを含まないことを特徴とする請求項1、請求項2および請求項1記載の触媒。

【請求項5】 メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる、一般式

(Mo), (V), (P), (X), (Y), (Z),
(NH₄), (O),

(式中、XはSb, Cu, Co, Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK, Rb, Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、ZはW, Be, Mg, S, Ca, Sr, Ba, Te, Se, Ce, Ge, Mn, Zn, Cr, Ag, Pb, B, Nb, Cd, Sn, Al, Ti及びSiからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12

2

を基準にした時に、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~3、e=0.1~3、f=0~2、e+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である)で示される組成を有する触媒であって、触媒成分元素であるMo、V、P、上記X、上記Yを含み、必要により触媒成分元素である上記Z及び必要によりアンモニアを含むが上記Xは完全には溶解していない状態から沈澱を形成させ、生成物を乾燥することによって調製されており、4~15mmの外径のスポークリング型の形状を有しているものであることを特徴とする触媒。

【請求項6】 請求項1記載乃至請求項5記載の触媒の存在下に、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化することを特徴とするメタクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる触媒、及び該触媒の存在下にメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化することを特徴とするメタクリル酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒に関して、従来から数多くの提案がなされている。しかし、触媒活性、メタクリル酸選択性、触媒の安定性、触媒寿命などは必ずしも満足できるものではなく、また工業的規模で触媒調製をおこなうと、触媒の性能が調製のロット毎に異なるという問題があり、それらの点の改良が望まれていた。Mo-V-P-X-Y系(ここで、XはSb, Cu, Co, Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK, Rb, Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素である)複合酸化物触媒、特にXとしてSbを含むMo-V-P-Sb-Y系複合酸化物触媒はメタクロレイン酸化触媒としてこの分野で多用されているが、従来の方法では、たとえば特開昭50-101316号公報、特開昭52-68122号公報、特開昭61-114739号公報、特開昭63-112535号公報などに記載されているように、通常、触媒成分を含む水溶液及び酸化物を混合し、加熱攪拌下で濃縮乾涸し、ついで焼成して調製されており、またSb源として三酸化アンチモンが多用されている。従来の方法では、たとえば特開昭61-114739号公報に記載されているように、市販されている三酸化アンチモンを用いた場合、触媒活性、メタクリル酸選択性、触媒の安定性、触媒寿命などは必ずしも満足できるものではなく、原料三酸化アンチモンを粉碎し、平均粒径を0.2ミクロン以下にしなければ、満足する性能は得られないとされている。しかし、平均粒径を0.2ミクロン以下にまで微粉碎する事は実用的ではな

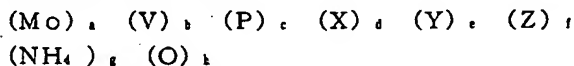
い。また、この分野では従来、球状あるいは円柱状の触媒が多用されていたが、近年に至り、高空間速度で且つ高収率でメタクリル酸を得るために、リング状の触媒を用いる方法が提案されている。しかし、リング状触媒は、触媒充填時に粉化しやすく、工業的に用いられる規模の多管式反応器に充填すると粉化に起因して差圧が大きくなることがあるため、小規模の試験で得られるような性能が得られないことがあるという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の対象となる分野では、1基の製造装置で年間数万トン以上の製品が製造される。その収率の数%の向上が大きな経済効果を生むことになるので、この分野では、そこに使われる触媒の初期性能の向上及び高性能触媒の再現性の良い調製法の開発に多くの努力が払われている。本発明の目的は、触媒活性、メタクリル酸選択性、触媒の安定性、触媒寿命に優れたMo-V-P-X-Y系（ここで、XはSb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素である）複合酸化物触媒を提供することにある。本発明のその上の目的は上記の触媒を再現性良く調製する手段を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、Mo-V-P-X-Y系（ここで、XはSb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素である）複合酸化物触媒、特にXとしてSbを含むMo-V-P-Sb-Y系複合酸化物触媒について、触媒活性、メタクリル酸選択性、触媒の安定性、触媒寿命に優れた触媒を開発すべく、従来の調製法の問題点について考察し、触媒成分、触媒組成、触媒形状、触媒調製法について鋭意検討を行った。本発明者らは従来の調製法では、上記X成分、例えば三酸化アンチモンを十分に溶解させないまま沈澱形成、乾燥しているため触媒が均質とならないのではないかと考え、三酸化アンチモンを完全に溶解し、均一溶液とした後、沈澱形成、乾燥させる方法を検討した結果、触媒性能の再現性に優れ、触媒の活性、メタクリル酸選択性などの触媒性能、触媒活性の安定性及び触媒寿命が向上した触媒の調製法を見だし、本発明の第一の態様を完成させるにいたった。即ち本発明の第一の態様は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる、一般式



（式中、XはSb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素で

あり、ZはW、Be、Mg、S、Ca、Sr、Ba、Tl、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Pb、B、Nb、Cd、Sn、Al、Ti及びSiからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12を基準にした時に、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~3、e=0.1~3、f=0~2、e+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である）で示される組成を有する触媒であって、触媒成分元素であるMo、V、P及び上記Xを含む均一溶液と、触媒成分元素である上記Yを含む均一溶液と、必要により触媒成分元素である上記Zを含む均一溶液と、必要によりアンモニアとを混合し、生成物を乾燥することによって調製されたものであることを特徴とする触媒である。

【0005】本発明では、触媒調製の原料として、触媒調製過程で酸化物の形に分解される化合物が好ましく用いられる。そのような化合物としては、例えば硝酸塩、有機酸塩、水酸化物、酸化物などである。アンモニウム塩もSb源の均一溶解後に添加する場合は問題なく用いることができる。また、シリカの原料としては、シリカゾル、シリカゲル、珪酸エステル、珪酸塩などが用いられる。本発明では、入手の容易さから、従来の調製法と同様に、X源として酸化物、例えばSb源として三酸化アンチモンが好ましく用いられる。本発明の第一の態様においては、Mo、V、P源としてそれらのアンモニウム塩を用いることは避けなければならない。原料としてアンモニウム塩を用いると、本発明者らの知見によると、Mo-V-Pの3成分の場合には容易に均一溶液となるが、Mo-V-P-Xの4成分の場合には、特にMo-V-P-Sbの4成分の場合には三酸化アンチモンの溶解が困難となり、Sbを含む均一溶液が得られないまま、沈澱生成、濃縮、乾燥することになり、触媒活性の発現が一定とまらないばかりでなく、触媒組成の片寄りのため、触媒性能、安定性の点でも不十分なものとなる。しかしながら、従来の調製法（例えば、特開昭50-101316号、特開昭52-68122号、特開昭61-114739号、特開昭61-283352号、特開昭63-112535号など）では、特開昭61-283352号にも述べられているが、水に対する溶解性の良さから、Mo源としてパラモリブデン酸アンモニウムを、V源としてメタバナジン酸アンモニウムを用いている。それ故、従来の調製法では高性能の触媒を再現性よく得ることは困難であった。

【0006】本発明の第一の態様では、Mo、V、P、X（XはSb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素である）を含む均一溶液を調製してから、これにY（YはK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素である）を含む均一溶液及びアンモニアを添加、混合し、生成物を乾燥す

5

る。これに対して、従来の調製法（例えば、特開昭50-101316号、特開昭61-114739号、特開昭63-112535号など）では、Sbの添加前に、K、Rb、Cs、Tlなどの硝酸塩を加えているが、本発明者らの知見では、Sbの添加前に、K、Rb、Cs、Tlなどの化合物を加えると、それらはMo、V、Pとで不溶性の塩を形成して沈澱を生ずるため、後から添加する三酸化アンチモンの溶解を阻害し、触媒活性の発現が一定でなくなるという問題が生ずる。本発明で使用する触媒成分を含む溶液は例えば次のような方法で調製することができる。三酸化モリブデン、五酸化バナジウム及びXの酸化物（例えば、三酸化アンチモン、酸化銅等）を磷酸水溶液に加え、還流下加熱溶解して第一の原料溶液とする。アンモニア水を第二の原料溶液とする。K、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素の塩、例えば硝酸塩を純水に溶解して第三の原料溶液とする。

【0007】本発明においては、必要によりW、Be、Mg、S、Ca、Sr、Ba、Te、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Pb、B、Nb、Cd、Sn、Al、Ti及びSiからなる群から選ばれた1種以上の元素を加えることができる。これらの成分の化合物は均一の溶液となるように上記のいずれかの溶液に加えるか、あるいは独立の溶液として調製する。本発明では、これら触媒成分を含む2種類以上の溶液を混合し、生成物を乾燥する。混合の方法は通常用いられる攪拌混合でも良いが、ラインミキサー、スタティックミキサーなどによる方法がより好ましい。乾燥の方法及び条件は、この分野で通常用いられるものがそのまま適用でき、特に制限はない。

【0008】本発明の第一の態様では、Mo、V、P、Xを含む均一溶液を調製してから、これにK、Sb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素を含む均一溶液及びアンモニアを添加、混合するのであるが、この時の溶液温度を好ましくは0℃～25℃、一層好ましくは0℃～20℃、最も好ましくは0℃～15℃に下げる。Mo、V、P、Xを含む均一溶液を調製してから、温度制御することなしに、これにK、Sb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素を含む均一溶液及びアンモニアを添加、混合する場合には、触媒性能の再現性が悪い。溶液温度が30℃を越えると生成したヘテロポリ酸塩の構造が不安定となり、40℃を越えると一部分解が起こり始める。従って、ヘテロポリ酸塩を安定に生成させるためには、混合温度を好ましくは25℃以下、一層好ましくは20℃以下、最も好ましくは0℃～15℃とする。また混合温度を高くすると、触媒活性は急激に低下する傾向がある。

【0009】即ち、本発明の第二の態様は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸

6

を製造する際に用いる、一般式

(Mo)、(V)、(P)、(X)、(Y)、(Z)、
(NH₄)、(O)、

(式中、XはSb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、ZはW、Be、Mg、S、Ca、Sr、Ba、Te、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Pb、B、Nb、Cd、Sn、Al、Ti及びSiからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12を基準にした時に、b=0.1～2、c=1～3、d=0.01～3、e=0.1～3、f=0～2、e+g=2～6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である)で示される組成を有する触媒であって、触媒成分元素であるMo、V、P及び上記Xを含む均一溶液と、触媒成分元素である上記Yを含む均一溶液と、必要により触媒成分元素である上記Zを含む均一溶液と、必要によりアンモニアとを0～25℃の温度で混合し、生成物を乾燥することによって調製されたものであることを特徴とする触媒である。混合時に温度が高いと触媒性能が悪くなる原因についてはまだ良くわからないが、次のように推論される。即ち、触媒成分であるMo、V、P、Xを含む均一溶液にK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素を含む均一溶液及びアンモニアを添加する際に局部的に高pH部分が生じ、ヘテロポリ酸がこの高pH部分と接触し、一部分解して好ましくない構造となる。この傾向は高温ほど顕著となる。

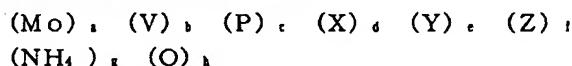
【0010】従来技術では、触媒成分であるMo、V、P、Xを含む均一溶液にK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素を含む均一溶液及びアンモニアを添加する際の温度についてなら規定されておらず、温度により触媒性能が大きく変化するという認識もない。例えば、Mo-V-P-As系触媒に関する特開昭55-122734号公報に記載の実施例においては、3時間加熱攪拌して調製したヘテロポリ酸に水酸化セシウムを添加後、さらに3時間煮沸還流するとされており、添加時に冷却するとは述べられていない。また、特開昭59-4445号公報に記載の実施例では、80℃の溶液に他の成分と共にアンモニアを添加している。

【0011】また、前記の組成を有する場合には、混合時の最終pHは4以下が望ましい。pHが4以下であれば、次の乾燥工程で緩慢な乾燥速度を用いても、ヘテロポリ酸塩構造は安定に保たれ、得られる触媒の性能が低下することはない。従って、当該技術分野で通常用いられている乾燥方法が採用できる。乾燥粉は、必要に応じて、仮焼し、成形し、200～400℃の温度範囲で1～20時間程度焼成する。この様にして調製される本発

明の触媒は、結晶構造的にはヘテロポリ酸塩構造を主体としている。触媒は粒状または成形体として固定床で使用されるが、移動床あるいは流動床にも使用できる。

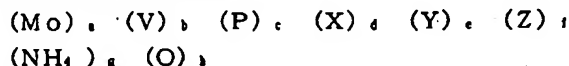
【0012】本発明者らは触媒の形状についても鋭意検討を行った。その結果、固定床で使用する場合は、スポークリング型の形状を有する触媒を使用すると、同一の原料粉から成型したにも拘らず、球型又は円柱型の形状を有する触媒よりも触媒の活性、メタクリル酸選択性、安定性が大きく向上することを見出した。触媒の活性、メタクリル酸選択性、安定性等を大きく向上させるためには触媒の形状は重要であり且つ限定的である。即ち、より好ましく用いられる触媒は4~15mmの外径のスポークリング型の形状を有し、リングの厚みは0.5~3mmの範囲であり、またスポークの数は2本以上であれば何本でもよいが、通常8本以下である。スポークの厚みは、0.5~3mmの範囲であり、高さは外径の0.5~2倍の範囲で選ばれる。触媒の外径を15mmより大きくすると、通常用いられる内径200mm前後の反応管に充填したとき、空隙率が大きくなり、触媒の単位空間当たりの活性が低下するという問題が生ずる。リング及びスポークの厚みを0.5mm未満とすると、触媒充填時の粉化が増大し、3mmより厚くすると外表面を増やす効果及び差圧を下げる効果が現れ難くなる。

【0013】即ち、本発明の第三の態様は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる、一般式



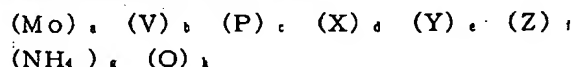
(式中、XはSb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、ZはW、Be、Mg、S、Ca、Sr、Ba、Te、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Pb、B、Nb、Cd、Sn、Al、Ti及びSiからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12を基準にした時に、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~3、e=0.1~3、f=0~2、e+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である)で示される組成を有する触媒であって、触媒成分元素であるMo、V、P及び上記Xを含む均一溶液と、触媒成分元素である上記Yを含む均一溶液と、必要により触媒成分元素である上記Zを含む均一溶液と、必要によりアンモニアとを混合し、生成物を乾燥することによって調製されており、4~15mmの外径のスポークリング型の形状を有しているものであることを特徴とする触媒である。上記の触媒は、この分野で通常用いられている公知の方法、例えば、押し出し成型法、打錠成型法などによりスポークリングの形状に成型される。

【0014】本発明の触媒は前記第二の態様と前記第三の態様との組み合わせの場合に一層好ましい触媒となる。即ち、本発明の第四の態様は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる、一般式



(式中、XはSb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、ZはW、Be、Mg、S、Ca、Sr、Ba、Te、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Pb、B、Nb、Cd、Sn、Al、Ti及びSiからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12を基準にした時に、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~3、e=0.1~3、f=0~2、e+g=2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である)で示される組成を有する触媒であって、触媒成分元素であるMo、V、P及び上記Xを含む均一溶液と、触媒成分元素である上記Yを含む均一溶液と、必要により触媒成分元素である上記Zを含む均一溶液と、必要によりアンモニアとを0~25℃の温度で混合し、生成物を乾燥することによって調製されており、4~15mmの外径のスポークリング型の形状を有しているものであることを特徴とする触媒である。触媒がスポークリング型の形状を有する場合には、同一の原料粉から成型したにも拘らず、球型又は円柱型の形状を有する触媒よりも触媒の活性、メタクリル酸選択性、安定性が大きく向上するので、前記第三の態様と違って、触媒成分元素であるMo、V、P、前記X、前記Yを含み、必要により触媒成分元素である前記Z及び必要によりアンモニアを含むが該Xは完全には溶解していない状態から沈澱を形成させた場合にも好結果が得られる。

【0015】即ち、本発明の第五の態様は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる、一般式



(式中、XはSb、Cu、Co、Bi及びAsからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、YはK、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、ZはW、Be、Mg、S、Ca、Sr、Ba、Te、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Pb、B、Nb、Cd、Sn、Al、Ti及びSiからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f及びgは各元素の原子比率を表し、a=12を基準にした時に、b=0.1~2、c=1~3、d=0.01~3、e=0.1~3、f=0~2、e+g=

2~6であり、hは前記各成分の原子価を満足するに必要な酸素の原子数である)で示される組成を有する触媒であって、触媒成分元素であるMo、V、P、上記X、上記Yを含み、必要により触媒成分元素である上記Z及び必要によりアンモニアを含むが上記Xは完全には溶解していない状態から沈澱を形成させ、生成物を乾燥することによって調製されており、4~15mmの外径のスポークリング型の形状を有しているものであることを特徴とする触媒である。本発明はまた前記の各種触媒の存在下にメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化

【0016】本発明による気相接触酸化反応は原料ガスとして1~10容量%のメタクロレイン、3~20容量%の分子状酸素及び70~90容量%の希釈ガスからな*

$$\begin{aligned} \text{反応したメタクロレインのモル数} \\ \text{転化率} = \frac{\text{供給したメタクロレインのモル数}}{\text{生成したメタクロレインのモル数}} \times 100 \\ \text{転化率} = \frac{\text{反応したメタクロレインのモル数}}{\text{供給したメタクロレインのモル数}} \times 100 \end{aligned}$$

実施例1

水5800mlを加熱攪拌しつつ、85%磷酸94g、三酸化モリブデン1000g、五酸化バナジウム63g及び酸化銅19.2gを加え、3時間加熱還流して均一な溶液(A液)を得た。A液に市販の三酸化アンチモン33.8gを加え、更に3時間加熱還流して均一な溶液を得た。これを第一の原料溶液とした。28%アンモニア水135gと水700mlとを混ぜて第二の原料溶液(B液)とした。硝酸セシウム62gを水900mlに溶解して第三の原料溶液(C液)とした。第一の原料溶液を15℃に保ちながら、B液とC液を順次滴下し、得られたスラリーを噴霧乾燥した。その乾燥粉を仮焼し、直径及び高さが共に5mmの円柱状に成形し、350℃で10時間空気中で焼成して、Mo/V/P/Cu/Sb/Cs/NH₄比が12/1.1/1.4/0.4/0.4/0.55/3.8なる複合酸化物触媒を得た。得られた触媒240mlを3/4インチの鋼鉄製反応管に充填し、メタクロレイン3容量%、酸素9容量%、水蒸気20容量%、残り68容量%が窒素という原料ガス組成、反応器バス温度300℃、空間速度1500/h

【0019】実施例2~5

*る混合ガスを用い、該ガスを前記した触媒上に250~450℃の温度範囲及び常圧~10気圧の圧力下、空間速度300~5000/hで導入することで実施される。分子状酸素としては通常空気が使用されるが、純酸素を使用しても良い。希釈ガスとしては、窒素、炭酸ガスなどの不活性ガスが使用される。また、反応ガスに含まれる非凝縮性ガスの一部を循環して使用しても良い。希釈ガスとして水蒸気を併せて使用することが活性、選択性を高める上で好ましい。その場合、原料ガス中の水蒸気は通常60容量%まで添加される。

【0017】

【実施例】以下に実施例、対照例によって本発明を具体的に説明する。それらの例中の転化率及び選択率は次の通りである。

【0018】

触媒性能にばらつきの無いことを確かめるために、実施例1と同じ組成の第一の原料溶液、B液及びC液を調製し、実施例1と同様の方法で触媒を調製し、性能を評価した。それらの結果を表1に示す。

対照例1~5

実施例1と同じ組成のA液、B液及びC液を調製した。A液にB液とC液を順次滴下し、その後市販の三酸化アンチモン33.8gを加え、更に3時間加熱還流した後、噴霧乾燥した他は実施例1と同様の方法で触媒を調製し、性能を評価した。それらの結果を表1に示す。

【0020】実施例6~8

表2に示した原子比の複合酸化物触媒を実施例1と同様の方法で調製し、性能を評価した。それらの結果を表2に示す。

【0021】対照例6~8

表2に示した原子比の複合酸化物触媒を対照例1と同様の方法で調製し、性能を評価した。それらの結果を表2に示す。上記の実施例1~5及び対照例1~5のデータから明らかなように、触媒調製ロット間の性能のばらつきは本発明による触媒の方が小さく、また実施例1~5と対照例1~5、実施例6と対照例6、実施例7と対照例7、実施例8と対照例8のデータの比較から明らかなように、同一組成の触媒の初期性能及び強制劣化後の性能においても、本発明による触媒の方が優れている。

【0022】対照例9

三酸化モリブデンに代えてモリブデン酸アンモニウム1362g、五酸化バナジウムに代えてメタバナジン酸アンモニウム81gを用いた他は、実施例1と同様にして触媒を調製したが、三酸化アンチモンは完溶しなかつ

た。完溶しないまま触媒を調製し、性能を評価した。初期性能は転化率76.5%、選択率76.8%であり、強制劣化後は転化率74.2%、選択率74.0%であった。

【0023】実施例9

水68000mlを加熱攪拌しつつ、85%硝酸940g、三酸化モリブデン10000g、五酸化バナジウム630g及び三酸化セレン268gを加え、3時間加熱還流した。三酸化アンチモン316gを加え、更に3時間加熱還流して均一な溶液を得た。放冷後、15℃に液温を保ちながら28%アンモニア水1350gと硝酸セシウム620gを水9000mlに溶解した溶液を加え、得られたスラリーを噴霧乾燥した。乾燥粉を仮焼し、直径及び高さが共に5mm、スポーク数2本、リング及びスポークの厚みが1mmのスポークリング状に成形し、350℃で10時間空気中で焼成して、Mo/V/P/Sb/Se/Cs/NH₄比が12/1.1/1.1/0.4/0.4/0.55/3.8なる複合酸化物触媒を得た。

【0024】得られた触媒1400mlを3/4インチの鋼鉄製反応管に充填し、メタクロレイン3容量%、酸素9容量%、水蒸気20容量%、残り68容量%が窒素という原料ガス組成、反応器バス温度300℃、空間速度1000/h_r、反応器出口圧0.2気圧という標準条件で反応を行い、触媒の初期性能を評価した。初期性能評価後、メタクロレイン5容量%、酸素13容量%、水蒸気25容量%、残り57容量%が窒素という原料ガス組成、反応器バス温度350℃、空間速度3000/h_r、反応器出口圧0.2気圧という強制劣化条件で10日間反応を行った後、標準条件に戻して反応を行い、触媒の安定性を評価した。それらの結果を表3に示す。

【0025】対照例10~12

触媒性能に及ぼす触媒形状の効果を明らかにするために、従来この分野で多用されている円柱状あるいはリング状触媒を実施例9と同一のロットの触媒粉で調製し、実施例9と同様の方法でその性能を評価した。それらの結果を表3に示す。

【0026】対照例13

スポークリング状触媒の触媒サイズの効果を明らかにするために、外径20mmのスポークリング状触媒を実施例9と同一のロットの触媒粉で調製し、実施例9と同様の方法でその性能を評価した。それらの結果を表3に示す。

実施例10~13

表3に示した原子比の触媒を実施例9と同様の方法で調製した。得られた触媒の性能を実施例9と同様の方法で評価した。それらの結果を表3に示す。

【0027】対照例14~17

触媒性能に及ぼす触媒形状の効果を明らかにするため

に、従来この分野で多用されている円柱状触媒を実施例10~13と同一のロットの触媒粉で調製し、実施例9と同様の方法でその性能を評価した。それらの結果を表3に示す。実施例9と対照例10とのデータの比較から明らかなように、同一外径の円柱状触媒に比べスポークリング状触媒は初期活性、メタクリル酸選択性共に優れており且つ強制劣化後の性能でもはるかに優れていた。対照例12のデータから明らかなように、円柱状触媒の外径を小さくしても、活性はやや向上するが、選択性は向上しなかった。実施例10と対照例11とのデータの比較から明らかなように、リング状触媒は充填時に一部粉化するため差圧が大きくなり、選択性においてスポークリング状触媒に及ばなかった。また対照例13のデータから明らかなように、触媒サイズが大き過ぎると吹き抜けが起こり、転化率が低下した。実施例10~13と対照例14~17とのデータの比較から明らかなように、同一組成の円柱状触媒に比べスポークリング状触媒は初期活性、選択性共に優れており且つ強制劣化後の性能でもはるかに優れていた。

【0028】対照例18

実施例9~13、対照例10~17では、実器を想定して触媒1400mlを充填し、充填高3.5mの状態での性能評価を行った。反応成績に及ぼす触媒充填高の影響を明らかにするため、対照例12で用いたと同一ロットの触媒を、実施例1~8、対照例1~9と同様に触媒240ml、充填高0.6mの状態での実施例1と同様の方法で性能を評価した。その結果を表3に示す。この結果からも明らかなように、円柱形状の触媒の場合には、触媒充填高が低い場合には触媒性能は十分であるが、触媒充填高が高くなると触媒性能が低下する。従って、触媒形状をスポークリング状にする効果は、触媒充填高を実器と同じくらいまで大きくした時により顕著になることは明らかである。

【0029】実施例14、15

実施例1と同様に第一、第二及び第三の原料溶液を調製した。第一の原料溶液の溶液温度を5℃あるいは20℃に保ちながら第二、第三の原料溶液を滴下した他は実施例1と同様の方法で触媒を調製してその性能を評価した。それらの結果を表4に示す。

【0030】対照例19、20

実施例1と同様に第一、第二及び第三の原料溶液を調製した。第一の原料溶液の溶液温度を30℃あるいは40℃に保ちながら第二、第三の原料溶液を滴下した他は実施例1と同様の方法で触媒を調製し、その性能を評価した。それらの結果を表4に示す。対照例19、20のデータの比較から明らかなように、K、Rb、Cs、Tlの中から選ばれる一種以上の元素を含む均一溶液及びアンモニアを添加する際の温度が高いと得られる触媒の性能、特に選択性が大きく低下している。

【0031】

【発明の効果】触媒活性、メタクリル酸選択性、触媒の安定性に優れた触媒を再現性よく調製できる。

* 【0032】
* 【表1】

表1

		実施例					対照例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
触媒組成/原子比	Mo	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	V	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	P	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	Sb	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	Cs	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
	Cu	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	NH ₄	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
初期性能											
転化率 (%)		83.5	83.2	83.7	83.4	83.3	82.4	76.8	78.9	81.9	80.1
選択率 (%)		81.1	81.2	81.0	81.3	81.2	77.4	78.1	77.7	77.1	76.4
強制劣化後											
転化率 (%)		83.4	83.0	83.6	83.2	83.2	81.1	76.0	77.1	78.4	77.9
選択率 (%)		81.2	81.3	81.5	81.6	81.4	76.3	76.1	75.3	75.9	75.0

【0033】

30 【表2】

表2

		実施例 6	対照例 6	実施例 7	対照例 7	実施例 8	対照例 8
触媒組成・原子比	Mo	12	12	12	12	12	12
	V	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5	1.5
	P	1.5	1.5	1.1	1.1	1.5	1.5
	Sb	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
	Y	K 1.0	K 1.0	Rb0.8	Rb0.8	Tl0.5	Tl0.5
	Z	Se0.5	Se0.5	Ge0.5	Ge0.5	Cd0.2	Cd0.2
	NH ₄	3.8	3.8	3.0	3.0	2.6	2.6
初期性能	転化率 (%)	82.4	79.6	82.7	78.3	82.8	78.9
	選択率 (%)	80.9	78.8	80.8	79.0	80.7	79.6

15

16

強制劣化後	転化率 (%)	82.3	75.9	81.9	76.2	82.5	74.8
	選択率 (%)	80.7	76.4	80.8	74.4	80.3	76.1

[0034]

【表3】

表 3

触媒組成 (元素の原子比)	M _o	V	P	X	Y	Z	NH ₄	触媒形状	触媒サイズ 外径 mm	初期性能	選択率	強制劣化後の性能	選択率			
実施例	9	12	1.1	1.4	Sb0.4	Cs0.55	Se0.4	3.8	23ボ-ク	5	1	85.0	80.1	84.7	79.5	
対照例	10	12	1.1	1.4	Sb0.4	Cs0.5	Se0.4	3.8	円柱	5		80.0	70.3	76.0	70.4	
		11	12	1.1	1.4	Sb0.4	Cs0.5	Se0.4	3.8	ボ-ク	5	1	82.6	73.2	79.6	71.5
		12	12	1.1	1.4	Sb0.4	Cs0.5	Se0.4	3.8	円柱	3		81.1	71.5	80.0	70.3
		13	12	1.1	1.4	Sb0.4	Cs0.5	Se0.4	3.8	23ボ-ク	20	3	80.7	75.1	80.2	71.4
実施例	10	12	1.1	1.5	Cu0.2	K 1.0	Te0.2	3.0	23ボ-ク	5	1	86.1	82.0	85.4	81.2	
		11	12	1.2	1.1	Bi0.1	Cs2.0	Nb0.5	2.5	23ボ-ク	5	1	84.4	81.7	84.2	80.0
		12	12	1.2	1.5	As0.5	Rb1.5	Ca0.5	2.5	23ボ-ク	5	1	83.6	80.6	83.3	80.1
		13	12	1.5	1.8	Co1.0	Tl1.0	Al1.0	3.0	23ボ-ク	5	1	85.7	80.9	85.1	81.3
対照例	14	12	1.1	1.5	Cu0.2	K 1.0	Te0.2	3.0	円柱	3		81.4	74.6	79.1	74.9	
		15	12	1.2	1.1	Bi0.1	Cs2.0	Nb0.5	2.5	円柱	3		82.3	72.3	80.3	71.7
		16	12	1.2	1.5	As0.5	Rb1.5	Ca0.5	2.5	円柱	3		80.4	73.4	78.4	72.8
		17	12	1.5	1.8	Co1.0	Tl1.0	Al1.0	3.0	円柱	5		81.7	71.9	79.4	71.3
		18	12	1.1	1.4	Sb0.4	Cs0.5	Se0.4	3.8	円柱	3		81.6	80.3	81.3	80.0

注：触媒形状 23ボ-ク：ボ-クリング型でボ-ク数2本
触媒サイズ 触媒粒の高さは外径に同じ

[0035]

【表4】

17

表4

		実施例 14	実施例 15	対照例 19	対照例 20
触媒組成・原子比	Mo	12			
	V	1.1			
	P	1.4			
	Sb	0.4			
	Cs	0.55			
	Cu	0.4			
原子比		NEL	3.8		
溶液温度		5℃	20℃	30℃	40℃
初期性能	転化率 (%)	82.2	82.6	78.4	71.1
	選択率 (%)	81.8	80.9	68.2	35.3

10

20

18

強制劣化後	転化率 (%)	83.3	82.4	76.9	65.8
	選択率 (%)	80.8	80.8	66.5	31.7

フロントページの続き

(72)発明者 本多 忠敏
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 北川 淳
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三
井東圧化学株式会社内

(72)発明者 堀内 伸彦
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三
井東圧化学株式会社内

(72)発明者 川原 和則
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三
井東圧化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.